I. Elektrochemische Oxydation von 5,5′-Azo-m-xylol. II. Elektrolysen von Mischungen von Pivalinaten mit Nitraten

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Raymond Gunst
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1939

I. Elektrochemische Oxydation von 5,5′-Azo-m-xylol. II. Elektrolysen von Mischungen von Pivalinaten mit Nitraten

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Raymond Gunst
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1939

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 6. Juni 1939.

Prof. Dr. *P. Ruggli*
Dekan.

Herrn *Raymond Gunst* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. Juni 1939 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

I. Elektrochemische Oxydation von 5,5'-Azo-m-xylol (3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzol)

II. Elektrolysen von Mischungen von Nitraten mit den Salzen der Trimethylessigsäure

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (Anorganische Anstalt) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXII, Fasciculus Primus und Quintus, 1939.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

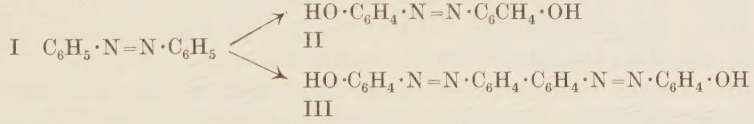
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546708_0041

Elektrochemische Oxydation von 5,5'-Azo-m-xylol (3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzol).

1. Einleitung.

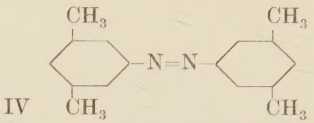
Fr. Fichter und *Wolfgang Jaeck*[1]) haben bei der elektrochemischen Oxydation des Azobenzols I teils Kernhydroxylierung, teils Kernverknüpfung erzielt und in mässiger (durch Abbau begrenzter) Ausbeute p,p'-Azophenol (Phenol-<4-azo-4>-phenol) II neben Diphenyl-4,4'-bis-[<azo-4>phenol] III erhalten, wobei die Produkte Farbstoffcharakter aufwiesen:



Wir haben nun versucht, diese Reaktion, die man als eine der von *Fr. Goppelroeder*[2]) erhofften elektrochemischen Farbstoffsyn-

[1]) Helv. **4**, 1000 (1921).
[2]) Vgl. Verh. Naturf. Ges. Basel **31**, 137 ff. (1920).

thesen bezeichnen kann, auf Azoverbindungen mit Seitenketten auszudehnen und wählten dazu das 5,5′-Azo-m-xylol (3,5,3′,5′-Tetramethyl-azobenzol) IV:



IV

bei welchem der Eintritt von Hydroxylgruppen in die p-Stellung zur Azogruppe erwartet werden konnte.

2. Elektrochemische Darstellung von 3,5,3′,5′-Tetramethyl-azobenzol IV.

8 g 5-Nitro-1,3-dimethyl-benzol (symm. Nitro-m-xylol) wurden in 200 cm³ ca. 80-proz. Alkohol unter Zugabe von 2,5 g kryst. Natriumacetat gelöst und an einer cylindrischen Nickeldrahtnetzkathode mit 360 Amp.-Min. (statt 340,8) in der Wärme in einem hohen Becherglas mit 0,05 Amp./cm² reduziert; die Graphitanode stand in einer mit Natriumcarbonatlösung beschickten kleinen Tonzelle. Am Schluss des Versuchs wurde durch einen Luftstrom das nebenher gebildete Hydrazoxylol zum Azoxylol oxydiert, und das beim Abkühlen auskrystallisierende Produkt mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 136—137°[1]). Ausbeute 4,8—5 g 5,5′-Azo-m-xylol = 3,5,3′,5′-Tetramethyl-azobenzol.

3,569; 3,377 mg Subst. gaben 10,480; 9,935 mg CO_2 und 2,310; 2,235 mg H_2O
3,743; 2,927 mg Subst. gaben 0,393; 0,303 cm³ N_2 (24°, 745 mm; 22°, 744 mm)

$C_{16}H_{18}N_2$	Ber. C 80,62	H 7,62	N 11,76%
	Gef. „ 80,08; 80,24	„ 7,24; 7,41	„ 11,83; 11,73%

3. Elektrochemische Oxydation des 3,5,3′,5′-Tetramethyl-azobenzols.

2,38 g 3,5,3′,5′-Tetramethyl-azobenzol (0,01 Mol) wurden in 90 cm³ 90-proz. Schwefelsäure gelöst und an einer rasch rotierenden Platinblechanode bei einer Stromdichte von 0,17—0,18 Amp./cm² oxydiert. Die Platinkathode befand sich, durch eine Tonzelle getrennt, im äussern Gefäss, in 90-proz. Schwefelsäure. Nach der Gleichung

IV V

erfordert 1 Mol 3,5,3′,5′-Tetramethyl-azobenzol (= 238,156 g) 6432 Amp.-Min.; die angewandte Strommenge, 120 Amp.-Min., ist etwas weniger als das Doppelte der berechneten.

Trotz dieses Stromüberschusses fand sich in der Lösung noch ein grosser Teil unverändertes Ausgangsmaterial. Der dunkelrote Anolyt wurde auf Eis gegossen, wobei Ausgangsmaterial und Oxydationsprodukt fast vollständig ausfallen; das Filtrat ist noch rot

[1]) Vgl. *E. Noelting* und *Th. Stricker*, B. **21**, 3142 (1888), welche die Reduktion auf chemischem Wege durchgeführt haben.

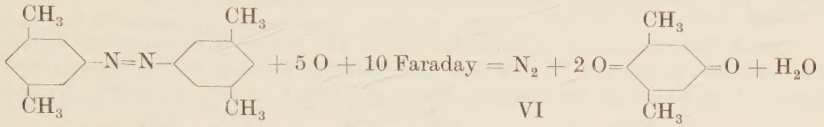
gefärbt, enthält aber keine nennenswerten Mengen des gesuchten Oxydationsproduktes mehr.

Dagegen lässt sich ihm mit Äther eine kleine Menge 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon = m-Xylochinon VI entziehen, das sich mit Wasserdampf verflüchtigt und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 71° [1]) schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit einem auf anderm Weg hergestellten Präparat zeigte keine Erniedrigung.

3,638; 3,724 mg Subst. gaben 9,315; 9,495 mg CO_2 und 1,795; 1,790 mg H_2O

$C_8H_8O_2$	Ber. C 70,56	H 5,92%	
	Gef. „ 69,83; 69,54	„ 5,52; 5,37%	

Die Bildung des Chinons beweist, dass neben der gewünschten Kernhydroxylierung auch eine tiefer greifende Oxydation stattfindet, nach



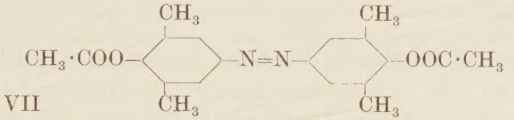
IV VI

Darum beruht die Berechnung der anzuwendenden Strommenge auf unsicherer Grundlage.

Die mit Eis gefällte Mischung von Ausgangsmaterial und Oxydationsprodukt wird mit verdünnter Natronlauge gut durchgerührt, dann abgesaugt und das alkalische Filtrat unverzüglich wieder angesäuert. Dabei fällt das Oxydationsprodukt in dunkelroten Flocken aus. Es ist in Eisessig und in Alkohol ziemlich leicht löslich, scheidet sich daraus aber wieder amorph ab und zeigt einen ganz unglatten Schmelz- und Zersetzungspunkt von 100—110°.

4. Acetylderivat VII des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethylazobenzols.

2,4 g des alkalilöslichen Oxydationsprodukts wurden in 20 g wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 2 g Essigsäure-anhydrid vermischt, wobei starke Erwärmung auftrat. Nach dem Stehen über Nacht wurde auf Eis gegossen; es schieden sich 3 g hellbraune Flocken aus, die nicht mehr in Alkali löslich waren.



VII

Sie wurden in heissem Benzol gelöst und mit Petroläther wieder gefällt; kakaobraunes Pulver, das bei 110—130° sintert und sich gegen 300° zersetzt. Es ist schwer, den Stoff völlig frei von Asche zu erhalten. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die vermutete Formel des Diacetyl-4,4'-dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-azobenzols VII — allerdings nicht sehr genau — stimmten.

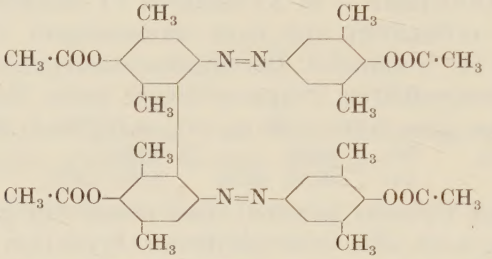
3,740; 3,730 mg Subst. gaben 9,305; 9,300 mg CO_2 und 1,990; 1,995 mg H_2O

4,590; 3,785 mg Subst. gaben 0,2994; 0,2445 cm³ N_2 (23°, 720 mm; 22°, 720 mm)

$C_{20}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 67,76	H 6,26	N 7,91%	
	Gef. „ 67,85; 68,00	„ 5,95; 5,98	„ 7,13; 7,08%	
$C_{40}H_{42}O_8N_4$	Ber. „ 67,96	„ 5,99	„ 7,93%	

[1]) *E. Noelting, Th. Baumann*, B. **18**, 1151 (1885).

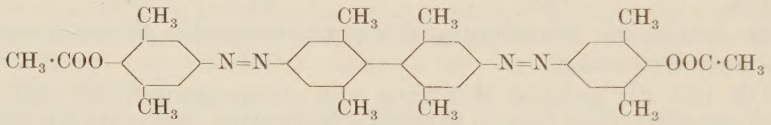
Die Abweichungen gegenüber den berechneten Werten veranlassten uns, ausser der Hydroxylierung auch eine Kernverknüpfung in Betracht zu ziehen, was mit dem Mangel an Krystallisationsfähigkeit in Einklang stände. Sie würde beispielsweise in o-Stellung eintreten:



VIII $= C_{40}H_{42}O_8N_4$

und schliesslich das Acetylderivat VIII ergeben. Wir haben die dafür berechneten Werte der obigen Analyse beigefügt.

Eine Kernverknüpfung im Sinne der Formel III, wie sie beim Azobenzol beobachtet wurde und welche Formel IX für das Acetylderivat ergeben würde, kommt nicht in Betracht, denn die dafür berechneten Werte (73,18% C, 6,49% H, 9,49% N) weichen

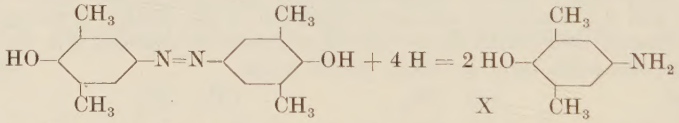


IX

weit von den Analysenresultaten ab.

5. Reduktive Spaltung des 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzols.

Der im Abschnitt 3 beschriebene Azokörper V zieht als Farbstoff mit gelbbrauner Nuance auf Wolle auf. Seine durch die Analyse nur mangelhaft bewiesene Formel sollte nun durch weitere Versuche gestützt werden. Dafür bot sich in erster Linie die reduzierende Spaltung, die nach

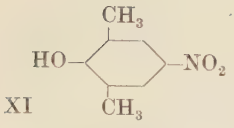


X

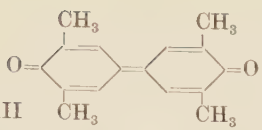
zu dem anscheinend in freiem Zustand noch unbekannten p-Amino-vic.-m-xylenol X = 5-Amino-2-oxy-1,3-dimethyl-benzol führen musste. *K. Auwers* und *Th. Markovits*[1]) betonen die grosse Empfindlichkeit dieses Körpers gegenüber dem Luftsauerstoff.

Um das p-Amino-vic.-m-xylenol zunächst einmal kennen zu lernen, gingen wir aus vom käuflichen vic.-m-Xylidin, diazotierten es nach *Otto Neunhöffer* und *Herbert Kölbel*[2]) bei Gegenwart von Kaliumnitrat und liessen bei Zimmertemperatur stehen, wodurch p-Nitro-vic.-m-xylenol XI entstand; als Nebenprodukt trat das rote 3,5,3′,5′-Tetramethyl-diphenochinon XII auf, das schon *K. Auwers* und *Th. Markovits*[3]) bei der Nitrierung von vic.-m-Xylenol erhalten hatten.

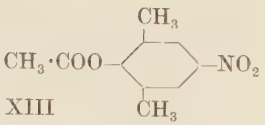
[1]) B. **41**, 2333 (1908).
[2]) B. **68**, 260 (1935).
[3]) B. **38**, 226 (1905); **41**, 2334 (1908).



XI



XII



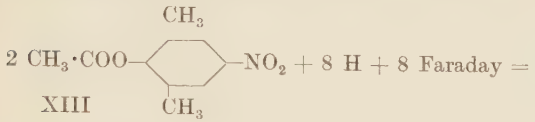
XIII

Das p-Nitro-vic.-m-xylenol wurde mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid in das Acetat XIII verwandelt. Farblose Nadeln, krystallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol, Smp. 112°.

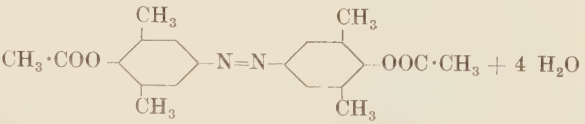
3,399; 3,406 mg Subst. gaben 7,145; 7,140 mg CO_2 und 1,780; 1,665 mg H_2O
4,795 mg Subst. gaben 0,289 cm³ N_2 (24°, 746 mm)

$C_{10}H_{11}O_4N$	Ber. C 57,39	H 5,30	N 6,70%
	Gef. „ 57,33; 57,17	„ 5,86; 5,47	„ 6,79%

Eine elektrochemische Reduktion dieses p-Nitro-vic.-m-xylenol-acetats in wässrig-alkoholischer Natriumacetatlösung hätte unmittelbar das Acetylderivat VII des 4,4′-Dioxy-3,5-3′,5′-tetramethyl-azobenzols ergeben sollen:

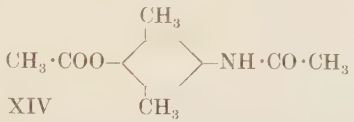


XIII



Im Verlauf der Reduktion wurde aber ein Teil der Acetylgruppen abgespalten; darum haben wir am Schluss das Produkt von neuem acetyliert. Es besass dann eine grosse Ähnlichkeit mit dem aus der elektrochemischen Oxydation stammenden Acetylderivat VII, war aber nicht einheitlich, indem vermutlich noch ein Rest des Nitrokörpers XIII darin steckte.

Wir verwendeten es ohne weitere Reinigung zu einer reduktiven Spaltung. 2 g wurden in 40 cm³ Alkohol gelöst, 1 g Zinn(II)-chlorid und ein grosser Überschuss konz. Salzsäure zugegeben, und dann auf dem Wasserbad am Rückfluss erwärmt, wobei gekörntes Zinn eingetragen wurde. Nach etwa 30 Stunden war die Lösung farblos geworden. Sie wurde mit Schwefelwasserstoff von den Zinnionen befreit und im Vakuum eingedampft, wodurch weisse Krystalle des Chlorids des p-Amino-vic.-m-xylenols X erhalten wurden. Wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff wurden sie sofort mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Das p-Acetylamino-vic.-m-xylenol-acetat XIV krystallisiert aus Benzol, in dem es besonders schwer löslich ist, in feinen



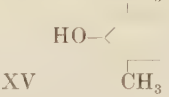
XIV

farblosen Spiessen und schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 157°.

Dasselbe Diacetylderivat gewannen wir einfacher durch Reduktion des p-Nitroso-vic.-m-xylenols XV. Zu seiner Darstellung wurde vic.-m-Xylidin nach *E. Bamberger*[1]) in vic.-m-Xylenol verwandelt. 6 g des letzteren wurden in 100 cm³ 2-proz. Natronlauge gelöst, mit 3,5 g Natriumnitrit versetzt und nach Zugabe von 200 g Eis langsam mit 55 cm³ 2-n. Schwefelsäure behandelt. Das Nitrosoxylenol scheidet sich in gelben Flocken

[1]) B. **36**, 2036 (1903).

aus; es wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert[1]). Smp. 165° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.



XV

Beim Kochen von p-Nitroso-vic.-m-xylenol mit Ammoniumsulfid hellt sich die zunächst intensiv dunkelrote Lösung auf und scheidet beim Abkühlen das freie p-Amino-vic.-m-xylenol X ab, das unverzüglich acetyliert wurde, zu XIV. Smp. 159° nach wiederholtem Umkrystallisieren, zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol.

4,021; 3,943 mg Subst. gaben 9,640; 9,455 mg CO_2 und 2,450; 2,450 mg H_2O
4,365; 3,614 mg Subst. gaben 0,250; 0,210 cm³ N_2 (21°, 731 mm; 22°, 731 mm)

$C_{12}H_{15}O_3N$	Ber. C 65,12	H 6,84	N 6,33%
	Gef. „ 65,39; 65,40	„ 6,82; 6,95	„ 6,40; 6,46%

Mit diesem p-Acetylamino-vic.-m-xylenol-acetat XIV haben wir nun die Möglichkeit, die Formel V des Produktes der elektrochemischen Oxydation des 3,5,3′,5′-Tetramethyl-azobenzols zu prüfen, namentlich auch in Beziehung auf die Stellung der bei der elektrochemischen Oxydation eingeführten Hydroxylgruppen.

In der Tat ergaben 0,75 g des „Farbstoffs V" bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid, Zinn und Salzsäure nach dem Acetylieren 35 mg p-Acetylamino-vic.-m-xylenol-acetat XIV, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 157° schmolz und mit dem aus p-Nitroso-vic.-m-xylenol dargestellten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

3,481; 3,826 mg Subst. gaben 8,190; 9,040 mg CO_2 und 2,180; 2,350 mg H_2O
3,722; 4,743 mg Subst. gaben 0,215; 0,265 cm³ N_2 (18°, 729 mm; 17°, 728 mm)

$C_{12}H_{15}O_3N$	Ber. C 65,12	H 6,84	N 6,33%
	Gef. „ 64,17; 64,44	„ 7,01; 6,87	„ 6,50; 6,30%

Damit ist die Formel des 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzols bewiesen, in dem Sinne, dass augenscheinlich keine Kernverknüpfung nach VIII eingetreten ist, weil sonst bei der reduktiven Spaltung andere Basen hätten entstehen müssen. Allerdings war die Ausbeute gering, vielleicht weil viel Substanz durch Adsorption am Zinnsulfid verloren geht, oder weil der „Farbstoff V" nicht einheitlich ist.

Eine zweite, analoge Versuchsserie zielte dahin, die Benzoylierungsprodukte der Base aus der reduktiven Spaltung des 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzols mit den entsprechenden Abkömmlingen des p-Amino-vic.-m-xylenols zu vergleichen.

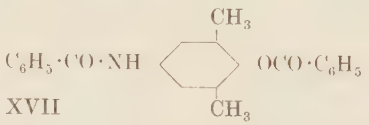
Es lassen sich je nach der Einwirkungsdauer des Benzoylchlorids zwei Abkömmlinge aus p-Amino-vic.-m-xylenol darstellen. Das

[1]) Besser als aus dem von *K. Auwers* und *Th. Markovits* vorgeschriebenen Benzol. B. **41**, 2335 (1908).

p-Benzoylamino-vic.-m-xylenol XVI, Smp. 188°, ist in Benzol schwer löslich und krystallisiert daraus in rechteckigen farblosen Tafeln oder Säulen; wird bei langem Aufbewahren grau. Das p-Benzoylamino-vic.-m-xylenol-benzoat XVII, Smp. 196°, ist in Benzol wesentlich leichter löslich als XVI und krystallisiert aus Benzol-Petroläther in kleinen farblosen Nadeln.

XVI

Smp. 188°



XVII

Smp. 196°

XVI 3,298; 3,350 mg Subst. gaben 9,050; 9,160 mg CO_2 und 2,035; 2,030 mg H_2O
5,058; 3,695 mg Subst. gaben 0,270; 0,197 cm³ N_2 (20°, 745 mm; 20°, 742 mm)
$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. C 74,65 H 6,27 N 5,81%
Gef. „ 74,84; 74,57 „ 6,90; 6,78 „ 6,09; 6,06%

XVII 3,525; 4,674 mg Subst. gaben 9,875; 13,065 mg CO_2 und 1,915; 2,420 mg H_2O
4,537; 3,314 mg Subst. gaben 0,160; 0,118 cm³ N_2 (20°, 747 mm; 21°, 746 mm)
$C_{22}H_{19}O_3N$ Ber. C 76,49 H 5,55 N 4,06%
Gef. „ 76,40; 76,23 „ 6,08; 5,79 „ 4,04; 4,06%

Das Reduktionsprodukt aus 0,75 g 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzol lieferte 18 mg eines Benzoylderivats, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther bei 193° (statt 196°) schmolz. Mischschmelzpunkt mit XVII 193°.

4,501; 4,120 mg Subst. gaben 0,163; 0,157 cm³ N_2 (19°, 741 mm; 19°, 739 mm)
$C_{22}H_{15}O_3N$ Ber. N 4,06 Gef. N 4,13; 4,33%

6. Reinigung des Produkts der elektrochemischen Oxydation durch Chromatographie.

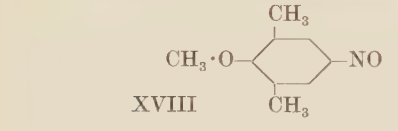
2 g des nach Abschnitt 3 dargestellten uneinheitlichen Farbstoffs werden in 100 cm³ Dioxan gelöst und in einer Säule aus Aluminiumoxyd (*Merck*, nach *Brockmann* standardisiert) chromatographiert. Dabei werden die (vielleicht polymeren) Nebenbestandteile adsorbiert, während das 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzol durchläuft. Die Dioxanlösung wurde im Vakuum eingeengt, dann mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der so erhaltene gut filtrierbare rotbraune Niederschlag (0,9 g) wurde in heissem Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt: hell rotbraunes Pulver, zeigt unter dem Mikroskop krystalline Struktur, zersetzt sich oberhalb 160° ohne vorher zu schmelzen, ist in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht löslich und gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Farbe, wie der synthetische Dimethyläther XXI.

4,018; 3,796 mg Subst. gaben 10,560; 9,995 mg CO_2 und 2,420; 2,335 mg H_2O
3,598; 2,948 mg Subst. gaben 0,333; 0,272 cm³ N_2 (27,5°, 740 mm; 25°, 738 mm)
$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 71,07 H 6,72 N 10,37%
Gef. „ 71,67; 71,81 „ 6,74; 6,88 „ 10,23; 10,27%

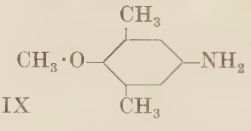
Damit ist die elektrochemische Darstellung des Azofarbstoffs bis zu einem beinahe reinen Endprodukt durchgeführt.

7. Versuche zu einer unabhängigen Synthese des 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzols.

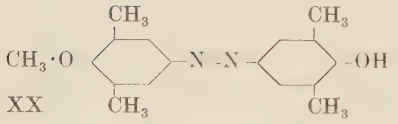
Bevor uns die chromatographische Reinigung gelungen war, suchten wir durch Aufbau auf unabhängigem Wege die aus dem reduzierenden Abbau gefolgerte Formel des „Farbstoff V" zu erhärten. Vom Methyläther des p-Nitroso-vic.-m-xylenols XVIII ausgehend, sollte der Methyläther des p-Amino-vic.-m-xylenols XIX dargestellt werden, der durch Diazotierung und Kupplung mit vic.-m-Xylenol einen Monomethyläther des 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzols XX ergeben musste, der seinerseits durch weitere Methylierung in das 4,4′-Dimethoxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzol XXI sollte übergeführt werden können; derselbe Dimethyläther muss auch durch Methylierung des 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzols erhältlich sein



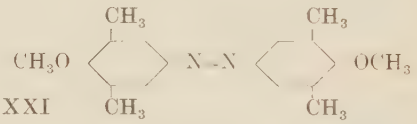
XVIII



XIX



XX



XXI

p-Nitroso-vic.-m-xylenol-methyläther XVIII.

Aus dem p-Nitroso-vic.-m-xylenol mit Diazomethan in ätherischer Lösung dargestellt. Gelbe Blättchen, geht mit Wasserdampf rein über. Smp. 51°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4,032; 4,074 mg Subst. gaben 9,705; 9,810 mg CO_2 und 2,325; 2,405 mg H_2O
3,702; 3,768 mg Subst. gaben 0,274; 0,279 cm³ N_2 (19°, 752 mm; 19°, 751 mm)

$C_9H_{11}O_2N$	Ber. C 65,42	H 6,72	N 8,48%
	Gef. „ 65,65; 65,67	„ 6,45; 6,61	„ 8,56; 8,55%

Leider verlief die Reduktion der Nitrosogruppe zur Aminogruppe unglatt, indem gleichzeitig das Methoxyl angegriffen wurde. So erhielten wir aus einem Versuch zur Reduktion von XVIII mit Zinn und Salzsäure eine Base, die beim Acetylieren das p-Acetylamino-vic.-m-xylenol-acetat XIV (Smp. 159°), s. o. ergab; offenbar war also die Methylgruppe abgespalten worden. Auch eine katalytische Reduktion in Gegenwart von Palladium lieferte nicht den Methyläther XIX des p-Amino-vic.-m-xylenols.

4-Methoxy-4′-oxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzol XX und 4,4′-Dimethoxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-azobenzol XXI.

Ohne uns um das Schicksal der Methoxylgruppe zu bekümmern, diazotierten wir das Produkt einer Reduktion des p-Nitroso-vic.-m-

xylenol-methyläthers und kuppelten die Lösung mit vic.-m-Xylenol in Gegenwart von Natronlauge. Beim Ansäuern fiel ein fast schwarzer Stoff aus, der sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löste. Er liess sich aus viel Benzol krystallisieren und war nach viermaligem Umkrystallisieren aschefrei; derbe, schwarze Nadeln, Zersp. 199°. Die Elementaranalysen lassen nicht entscheiden, ob die Methoxylgruppe noch vorhanden ist ($C_{17}H_{20}O_2N_2$) oder nicht ($C_{16}H_{18}O_2N_2$).

3,637; 4,425 mg Subst. gaben 9,530; 11,560 mg CO_2 und 2,145; 2,640 mg H_2O
3,020; 3,690 mg Subst. gaben 0,261; 0,320 cm³ N_2 (20°, 750 mm; 19°, 749 mm)

$C_{17}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 71,79	H 7,09	N 9,86%
	Gef. „ 71,46; 71,25	„ 6,60; 6,68	„ 9,94; 9,99%
$C_{16}H_{18}O_2N_2$	Ber. „ 71,07	„ 6,72	„ 10,37%

Die Methylierung dieses Stoffes mit Dimethylsulfat in stark alkalischer Lösung gab eine dunkle schmierige Substanz, aus der durch wiederholtes Ausziehen mit Petroläther eine kleine Menge orangeroter Nädelchen gewonnen wurde, die bei 139° schmolzen. Sie sind in Alkohol und Äther leicht löslich. Den Elementaranalysen nach liegt das gesuchte 4,4'-Dimethoxy-3,5 3',5'-tetramethylazobenzol XXI vor. Die Nädelchen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

3,888; 3,983 mg Subst. gaben 10,375; 10,620 mg CO_2 und 2,775; 2,770 mg H_2O
3,122; 3,235 mg Subst. gaben 0,274; 0,277 cm³ N_2 (26°, 745 mm; 24°, 744 mm)

$C_{18}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 72,44	H 7,43	N 9,40%
	Gef. „ 72,77; 72,72	„ 7,98; 7,78	„ 9,80; 9,63%

Mit der Darstellung dieses Dimethyläthers ist indes für die Aufklärung des „Farbstoffs V" nichts gewonnen, weil sich der Farbstoff auch mit Diazomethan nicht methylieren liess.

8. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die elektrochemische Oxydation eines aromatischen Azokörpers mit geeignet substituierten Benzolkernen, des 3,5,3',5'-Tetramethylazobenzols (5,5'-Azo-m-xylol), führt zu einem tetramethylierten Dioxy-azobenzol, das chromatographisch gereinigt werden kann. Sein Bau wurde durch reduktive Spaltung unter Bildung von p-Amino-vic.-m-xylenol bzw. dessen Acylderivaten sowie durch Aufbau bewiesen.

Elektrolysen von Mischungen von Pivalinaten mit Nitraten.

1. Einleitung.

Von den Salzen der isomeren Säuren $C_5H_{10}O_2$ sind bis jetzt der Mischelektrolyse mit Nitraten unterworfen worden die Isovalerianate[1]) und die Methyl-äthyl-acetate[2]). Zur Vervollständigung haben wir nun die Salze der Dimethyl-propansäure β-Methyl-propan-β-carbonsäure - Trimethyl-essigsäure - Pivalinsäure I herangezogen.

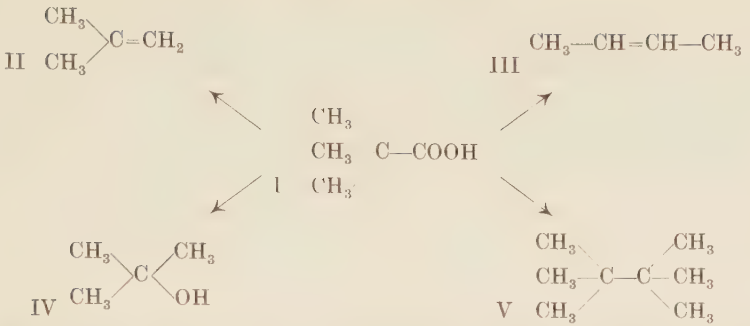
Unsere bisherigen Mischelektrolysen hatten uns zum Schluss geführt, dass die wichtigste Vorstufe für Bildung organischer Nitrate der aus der Fettsäure entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoff ist[3]). Darum erschien die Pivalinsäure besonders geeignet, denn nach *J. Petersen*[4]) gibt sie von allen Valeriansäuren die höchste Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen; er fand als Produkte der Elektrolyse der Alkalipivalinate viel Isobutylen II, wenig β-Butylen III, ferner Trimethyl-carbinol IV (nach ihm durch Wasseraufnahme aus Isobutylen hervorgegangen) und den nach der *Kolbe*'schen Synthese entstandenen Kohlenwasserstoff Hexamethyl-äthan V:

[1]) *Fr. Fichter* und *F. Metz*, Helv. **19**, 880 (1936).

[2]) *Fr. Fichter* und *Paul Sutter*, Helv. **21**, 1401 (1938).

[3]) Atti X. Congresso internaz. di Chimica **3**, 140 (1939); Tr. Electrochem. Soc. **75**, 86 (1939).

[4]) Z. physikal. Ch. **33**, 295 (1900).



Wir haben nun schon bei der Methyl-äthyl-essigsäure die Erfahrung gemacht, dass die Ausbeute an organischen Nitraten nicht immer mit der an ungesättigten Kohlenwasserstoffen Schritt hält, und sehen uns durch die Beobachtungen an Pivalinaten veranlasst, unsere Vorstellungen vom Verlauf der Nitrat-Mischelektrolyse etwas umzugestalten, wie im Abschnitt 6 gezeigt werden wird.

2. Ausgangsmaterial. Anordnung der Elektrolysen.

Die Pivalinsäure stellten wir durch Oxydation von Pinakolin mit Natriumhypobromit nach *A. H. Richard* und *P. Langlais*[1]) bzw. nach *L. T. Sandborn* und *E. W. Bousquet*[2]) dar; Sdp.$_{15\,mm}$ 70°; Smp. 35°[1]).

Der Elektrolyt, 40,8 g Pivalinsäure (0,4 Val), 16 g Natriumhydroxyd (0,4 Val) und 17 g Natriumnitrat (0,2 Val), zu 150 cm³ gelöst (die Lösung ist also 2,66-n. an Pivalinat und 1,33-n. an Nitrat), kam in eine Tonzelle, deren Inhalt durch eine wasserdurchflossene Glasrohrschlange gekühlt (Temperatur höchstens 20°) und gleichzeitig durch einen Rührer durchgemischt wurde. Die Platinanode besass eine Gesamtoberfläche von 23 cm², die Stromstärke war 4 Amp., die anodische Stromdichte also 0,174 Amp./cm². Als Katholyt diente im äusseren Gefäss 2-n. Natriumcarbonatlösung mit einer wasserdurchströmten Kupferrohr-Kathode. Zur Anodenflüssigkeit wurden in regelmässigen Abständen kleine Mengen gesättigter Natriumcarbonatlösung zugesetzt, so dass die Reaktion stets alkalisch (genauer bicarbonatalkalisch) blieb. Die Elektrolysendauer betrug 5 Stunden, die Strommenge somit 1200 Amp.-Min. = 0,746 Faraday auf 0,4 Val oder 1,865 Faraday auf 1 Val Pivalinsäure. Die mittlere Ausbeute an neutralem entsäuertem Elektrolysenöl erreichte 16 g; nimmt man etwas willkürlich an, das Hauptprodukt der Elektrolyse sei das Dinitrat des 2-Methyl-propan-diols-(1,2), Formel XI, s. u., so beläuft sich die Ausbeute an organischem Nitrat auf 30%. Im ganzen wurden 720 g Pivalinsäure verarbeitet; nach jeder Elektrolyse wurden 6 g davon zurückgewonnen.

3. Aufarbeitung der Produkte der Elektrolyse.

Auf dem Elektrolyten schwamm ein Öl, das im Scheidetrichter abgetrennt und zur sicheren Entfernung beigemengter Säuren mit einer Lösung von 8% krystallisiertem Trinatriumphosphat $Na_3PO_4 + 12\,H_2O$ und 2% Dinatriumtetraborat $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$[3]) durchgeschüttelt wurde. Die untere wässrige alkalische Schicht wurde destilliert, bis ein

[1]) Bl. [4] **7**, 464 (1910).

[2]) Org. Synth. **8**, 108 (1928); C. **1931**, I, 2332, mit Ansätzen von 100 g Pinakolin, die je 75 g Pivalinsäure lieferten.

[3]) Am. P. 1 912 399 der *Hercules Powder Co.*, ausg. 6. VI. 33; C. **1933**, II. 2191.

Drittel der Menge übergegangen war; das Destillat gab, nach Sättigung mit Kaliumcarbonat, Trimethyl-carbinol IV in einer Ausbeute von 3 g bei jeder Elektrolyse. Das Trimethyl-carbinol ging bei der Destillation zunächst als Hydrat (Sdp. 79,9°) über, wurde mit Calciumspänen entwässert und liess sich nun beim Abkühlen leicht verfestigen. Sein Carbanilat schmolz bei 133—134° [1]).

Das direkt abgeschiedene Elektrolysenöl wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert; dabei erhielten wir aus je 100 g Neutralöl folgende Fraktionen:

A. Sdp.$_{28\,mm}$ 30—46°; 45—50 g (Verluste durch unvollständige Kondensation)

B. Sdp.$_{0,6\,mm}$ 37—48°; 12—14 g (Hauptanteil 42—48°)

C. Sdp.$_{0,08\,mm}$ 45—54°; 7 g

D. Nicht destillierbar unterhalb einer Badtemperatur von 120°; 16—18 g.

Fraktion A enthält nach der nitrometischen Bestimmung bloss 1% N und besteht aus einem Gemisch von tert. Butylnitrit VI (Formeltabelle weiter unten), Sdp. 62,8—63,2°; tert. Butylalkohol IV, Sdp. 82,94°, und dem schwer verseifbaren tert. Butyl-pivalinat VII, das beim Kochen mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure in Isobutylen und Pivalinsäure zerfällt.

Hexamethyl-äthan C_8H_{18}, V, Smp. 103—104°, Sdp. 106—107°, haben wir nicht gefunden.

Fraktion B.

0,0967; 0,0780 g Subst. gaben im Nitrometer 12,10; 9,53 cm³ NO (19°, 742 mm; 19°, 742 mm)

$C_8H_{17}O_4N$ (?, s. u.) Ber. N 7,33 Gef. N 7,14; 6,98%

Die nitrometrische Bestimmung brachte uns eine Überraschung: man hätte ein Butanol-nitrat mit 11,76% N erwarten dürfen. Allerdings ist bekannt, dass tert. Butylalkohol mit Salpetersäure nicht das entsprechende tert. Butyl-nitrat gibt, sondern α-Nitro-isobutylen,

$(CH_3)_2C{-}CH{\cdot}NO_2$ [2]) (mit 13,86% N).

Die genauere Untersuchung der Fraktion B hat ergeben (siehe unten), dass offenbar eine Verbindung mit 8 Kohlenstoffatomen auf 1 Stickstoffatom vorliegt.

Fraktion C.

0,0533 g Subst. gaben im Nitrometer 7,50 cm³ NO (20°, 743 mm)

Gef. N 8,02%

Die Fraktion C enthält Anteile von Fraktion B und Fraktion D.

Fraktion D.

0,1207 g Subst. gaben im Nitrometer 19,30 cm³ NO (19°, 740 mm)

Gef. N 9,10%

Ein Butandiol-dinitrat würde 15,56% N enthalten; ein solches liegt also sicher nicht rein vor.

[1]) *Fr. Fichter* und *F. Metz*, Helv. **19**, 881 (1936).

[2]) *Haitinger*, A. **193**, 368 (1877).

4. Untersuchung der Fraktion B.

Das Nitrat wurde einerseits mit Hilfe von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, andrerseits mit Hilfe von Schwefelammonium reduzierend verseift, und lieferte in mässiger Ausbeute einen auf Wasser schwimmenden Alkohol von angenehmem Geruch, Sdp.$_{13\,mm}$ 82—86°, Sdp.$_{735\,mm}$ 163—168°.

4,075; 4,670 mg Subst. gaben 9,700; 11,095 mg CO_2 und 4,155; 4,800 mg H_2O

$C_8H_{18}O_2$	Ber. C 65,69	H 12,41%
	Gef. „ 64,92; 64,79	„ 11,41; 11,50%
$C_8H_{16}O_2$	Ber. „ 66,61	„ 11,19%

Die Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_8H_{18}O_2$; die Formel C_4H_8O (Butenol) bzw. $C_8H_{16}O_2$ weicht im Kohlenstoffgehalt noch stärker von den gefundenen Werten ab.

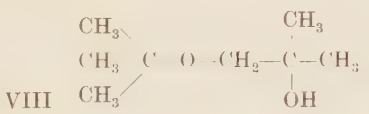
Die Formel C_4H_8O würde einem ungesättigten Alkohol mit 4 Kohlenstoffatomen entsprechen. Der höchst siedende unter diesen Alkoholen, der Crotylalkohol, siedet bei 117—118°, also bedeutend tiefer. Die Formel $C_8H_{16}O_2$ könnte als die eines Ketonalkohols ausgelegt werden; mit dieser Auffassung wäre der Siedepunkt vereinbar, aber der Kohlenstoffwert nicht. Die Formel $C_8H_{18}O_2$ entspräche einem Glykol mit 8 Atomen Kohlenstoff; für ein solches liegt aber der beobachtete Siedepunkt wieder zu niedrig. Da eine Bestimmung nach *Zerewitinoff* nur ein aktives Wasserstoffatom auf 8 Kohlenstoffatome ergab:

0,1530 g Subst. gaben 26,3 cm³ CH_4 (16°, 734 mm)

$C_8H_{18}O_2$	Ber. für 1 akt. H-Atom	23,41 cm³
	Gef.	23,93 cm³

so kommt kein Glykol in Betracht. Das zweite Sauerstoffatom muss ätherartig gebunden sein, etwa entsprechend einem tert. Butyläther des Isobutylen-glykols VIII:

VIII



Nun sind in der Tat eine Reihe von Alkyläthern des Isobutylenglykols bekannt[1]); der n-Propyläther $C_7H_{16}O_2$ mit dem Sdp.$_{753\,mm}$ 149,2—150,2° zeigt eine Siedepunktsdifferenz von ca. 15° gegenüber unserer Verbindung, wie sie von einem niedrigeren Homologen erwartet werden kann.

[1]) *M. H. Palomaa*, Ann, Acad. Scient. Fennicae [A] **10**, N° 17, 1—8; C. **1918**, I. 1144/45; *C. E. Sparks, R. E. Nelson*, Am. Soc. **58**, 671 (1936).

Fernere Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit unserer Auffassung der Fraktion B als tert. Butyläther des Isobutylen-glykols bietet die Stickstoffbestimmung im Nitrat nach *Dumas*, die zuverlässiger ist als die oben angeführte nitrometrische Analyse:

3,150; 3,510 mg Subst. gaben 0,2279; 0,2490 cm³ N_2 (27°, 722 mm; 26°, 722 mm)

$C_8H_{17}O_4N$ Ber. N 7,33 Gef. N 7,89; 7,74%

sowie die Darstellung und Analyse eines Carbanilats vom Smp. 105° (aus Methylalkohol + Wasser):

4,510; 4,525 mg Subst. gaben 0,2401; 0,2332 cm³ N_2 (25°, 711 mm; 23°, 711 mm)

$C_{15}H_{23}O_3N$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,70; 5,56%

Es war uns leider nicht vergönnt, die Natur der Fraktion B schlagender zu beweisen, da das einzige nachweisbare alkoholische Hydroxyl wenig reaktionsfähig war (offenbar weil tertiär gebunden), und weil unsere Präparate wegen Beimengung von Isobutylenglykol-dinitrat (aus Fraktion C) nie genau stimmende Analysenzahlen gaben. Was wir aber als sicheres Ergebnis aus der Untersuchung der Fraktion B ableiten können ist die Überzeugung, dass in ihr trotz der reichlichen Bildung von Isobutylen nicht das erwartete tert. Butyl-nitrat vorliegt.

5. Untersuchung der Fraktion D.

Die Fraktion C besteht, wie schon bemerkt, aus einem Gemisch der Fraktionen B und D und wurde nach der reduzierenden Verseifung in entsprechender Weise verteilt.

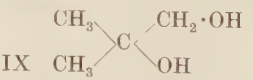
Die Fraktion D gab nach der reduzierenden Verseifung mit Ammoniumsulfid bei der Extraktion mit Äther ein Öl, das einen niedriger und einen höher siedenden Bestandteil aufwies.

Aus der Mischung konnten wir unter 14 mm Druck bei etwa 90° eine viskose Flüssigkeit abdestillieren, die mit Phenylisocyanat ein in Chloroform sehr leicht, dagegen in Petroläther sehr schwer lösliches Dicarbanilat gab, das, aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther oder aus Methylalkohol umkrystallisiert, feine Nadeln vom Smp. 138° bildete; die Schmelze bleibt nach dem Erstarren glasartig klar.

3,800; 4,940 mg Subst. gaben 9,195; 11,940 mg CO_2 und 2,035; 2,675 mg H_2O
4,000; 5,355 mg Subst. gaben 0,3234; 0,4361 cm³ N_2 (26°, 711 mm; 26°, 711 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$	Ber. C 65,82	H 6,14	N 8,54%
	Gef. „ 65,99; 65,92	„ 5,99; 6,06	„ 8,69; 8,75%

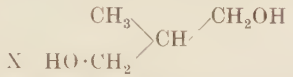
Den Siedepunkt des Butan-diols, dessen Dicarbanilat hier vorliegt, fanden wir unter 0,2 mm Druck bei 61°. Aus diesen Beobachtungen ziehen wir den Schluss, dass es sich um Isobutylenglykol - 2-Methyl-propandiol-(1,2) IX handelt; für dieses fanden

IX 

H. Meerwein und *W. Burneleit*[1]) den Sdp.$_{15\,mm}$ 85—89°, *Nerole*[2]) den Sdp. 176—178° und *G. Wagner*[3]) den Sdp. 177°. *K. A. Kras-*

[1]) B. **61**, 1845 (1928).
[2]) Bl. [2] **27**, 63 (1877).
[3]) B. **21**, 1232 (1888).

susski und *M. Mowssum-Sade*[1]) geben für den Schmelzpunkt des Dicarbanilats 140,5° an. Die Schmelzpunkte der Dicarbanilate der übrigen isomeren Butan-diole liegen entweder wesentlich höher oder wesentlich niedriger (Butan-diol-(1,2), Dicarbanilat Smp. 121—123°, 125—127°; Butan-diol-(2,3), Dicarbanilat Smp. 201–202°, 175°; Butan-diol-(1,3), Dicarbanilat, Smp. 122—123°; Butan-diol-(1,4), Dicarbanilat Smp. 180—181°). Vom sechsten Isomeren, dem 2-Methyl-propan-diol-(1,3), X, scheint das Dicarbanilat noch nicht beschrieben zu sein, doch liegt der Siedepunkt des Glykols (Sdp. $_{771\ mm}$ 214—214,5; Sdp. $_{14,5\ mm}$ 110—111°[2])) viel höher als der unseres Präparates, ganz abgesehen davon, dass die Entstehung eines Glykols



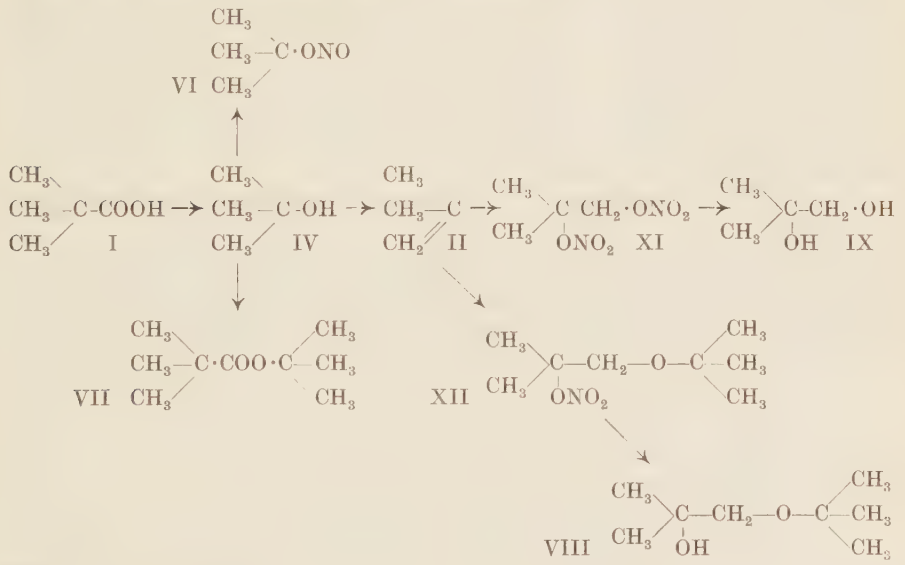
X

der Formel X aus Pivalinsäure bzw. aus Isobutylen II schwer verständlich wäre.

Oberhalb des Siedepunktes des Isobutylen-glykols folgte noch eine nicht unbeträchtliche Fraktion vom Sdp. $_{0,2\ mm}$ 78—82° unter beginnender Zersetzung, und im Kolben blieb ein brauner harziger Rückstand. Die Elementaranalyse des Destillats führte zur Formel $C_4H_8O_2$ (oder zu Polymeren davon); da der Stoff aber nach *Zerewitinoff* keine aktiven Wasserstoffatome enthält und sich weder durch Säuren noch durch Alkalien angreifen liess, so konnten wir angesichts der geringen verfügbaren Menge (1,9 g) seine Natur nicht aufklären.

6. Zusammenfassung und theoretische Schlussfolgerung.

Die sicher nachgewiesenen Produkte der Elektrolyse einer Pivalinat-Nitrat-Mischung sind demnach:



[1]) C. **1937**, I. 3946. [2]) *Al. Faworski*, A. **354**, 366 (1907).

Zum Unterschied von den bisher untersuchten Mischelektrolysen fanden wir kein Alkyl-nitrat, weder eines mit dem einfachen noch eines mit einem vielfachen Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffrestes der Säure.

Wir haben bisher angenommen[1]), dass Alkyl-nitrate und Glykol-dinitrate bei den Mischelektrolysen aus demselben Zwischenprodukt, nämlich aus dem Alken entstehen. Die Beobachtungen an der Pivalinsäure veranlassen uns dazu, diese Anschauung zu modifizieren.

Die einfachen Alkyl-nitrate (z. B. Äthyl-nitrat aus Propionat-Nitrat[2])) entstehen durch Reaktion zwischen dem nach *Hofer* und *Moest* sich bildenden Alkohol und der Salpetersäure; die homologen Alkylnitrate (z. B. Butyl-nitrat aus Propionat-Nitrat) entstehen aus den einfachen Alkyl-nitraten durch Addition von Alken. Die Glykol-dinitrate mit einfachem und mehrfachem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffrestes (z. B. Äthylen-glykol-dinitrat und Tetramethylen-glykol-dinitrat aus Propionat-Nitrat) entstehen aus dem Alken und elektrolysierter Salpetersäure.

Mit dieser Anschauung wird es ohne weiteres verständlich, warum die Mischelektrolyse von Acetat und Nitrat[3]) nur Methyl-nitrat (neben Nitromethan), aber kein Alkyl-nitrat mit grösserem Alkylrest und kein Glykol-dinitrat gibt, denn die Vorbedingung dafür, das Auftreten eines Alkens, fehlt.

Eine Schwierigkeit tritt auf bei der Elektrolyse der n-Butyrate: sie liefert bekanntlich neben Propylalkohol und Propionaldehyd Isopropylalkohol[4]), und dessen Bildung verlangt die vorherige Entstehung von Propylen aus n-Propylalkohol, Addition des Propylens an Buttersäure und darauffolgende Verseifung des Esters. Das Isobutylnitrat der Butyrat-Nitrat-Mischelektrolyse könnte also erst auf Grund dieser verwickelten Reaktion aus Isopropylalkohol zustande kommen. Die andern bei jener Mischelektrolyse erhaltenen Produkte lassen übrigens darauf schliessen[5]), dass auch n-Propyl-nitrat (aus dem primär entstandenen n-Propylalkohol und Salpetersäure) auftritt, das aber selbst aus dem Elektrolysenöl nicht isoliert werden konnte.

Betrachten wir die Ergebnisse der Pivalinat-Nitrat-Mischelektrolyse unter dem neuen Gesichtspunkt, so können wir erklären, warum wir trotz reichlicher Bildung von Isobutylen kein Trimethyl-carbinol-nitrat (tert. Butyl-nitrat) erhielten; denn jenes würde ja nicht aus Isobutylen durch Addition von Salpetersäure entstehen. Es müsste sich vielmehr aus Trimethyl-carbinol durch Veresterung mit Salpeter-

[1]) Atti del X. Congresso internazionale di Chimica, Vol. **3**, 140 (1939); Tr. Electrochem. Soc. **75**, 86 (1939).

[2]) *Fr. Fichter, W. Siegrist, H. Buess*, Helv. **18**, 18 (1935).

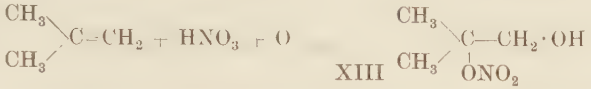
[3]) *Fr. Fichter* und *Fritz Metz*, Helv. **18**, 1005 (1935).

[4]) *Fr. Fichter* und *Adolf Bürgin*, Helv. **14**, 90 (1930).

[5]) *Fr. Fichter* und *P. Sutter*, Helv. **21**, 899 (1938); Tr. Electrochem. Soc. **75**, 91ff. (1939).

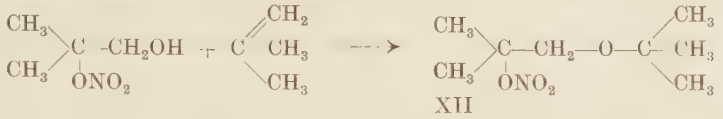
säure bilden; das Trimethyl-carbinol gibt aber mit Salpetersäure kein Nitrat, sondern α-Nitro-isobutylen (siehe oben).

Das Nitrat des tert. Butyläthers des Isobutylenglykols XII kommt möglicherweise so zustande, dass Isobutylen mit Salpetersäure und Sauerstoff reagiert



XIII

und dass das so entstandene Isobutylen-glykol-mononitrat XIII Isobutylen addiert



XII

Das Isobutylen-glykol-dinitrat XI entsteht aus dem Isobutylen und elektrolysierter Salpetersäure analog wie die Glykol-dinitrate aus anderen Mischelektrolysen; über den Mechanismus der Reaktion lassen die Versuche mit Pivalinat keine neuen Schlüsse zu.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Karl Gunst, Postbeamter in Basel, und der Berthe Gunst, geb. Thiersé, wurde ich, Raymond Gunst, am 13. Januar 1914 in Basel geboren.

Nach Absolvierung der hiesigen Primarschule besuchte ich die Untere Realschule. Im Frühjahr 1928 trat ich in die Obere Realschule über, die bekanntlich in das Mathem.-naturw. Gymnasium umgewandelt wurde. An dieser Schule bestand ich im Frühjahr 1932 das Maturitätsexamen.

Mein Chemiestudium begann ich im Sommersemester 1932 in der Anstalt für anorganische Chemie an der Universität Basel. Unter Anleitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, arbeitete ich dort während sechs Semestern. Vom vierten Semester an war ich bei ihm Vorlesungsassistent. Im Frühjahr 1935 bestand ich das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Nachher arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe drei Semester in der Abteilung für organische Chemie und schloss diese Vorstudien im Sommer 1936 mit dem Vorexamen in organischer Chemie ab. Anschliessend begann ich, wiederum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, die vorliegende Arbeit, die ich im Frühjahr 1939 beendete. Vom Wintersemester 1937/38 an war ich auch als Unterrichtsassistent im Laboratorium für anorganische Chemie tätig.

Im Verlaufe meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei folgenden Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, A. Hagenbach, A. Janner, F. Mangold, H. Ritschl, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin. Allen diesen Herren möchte ich hier meinen besten Dank für ihre Bemühungen aussprechen.

Zu ganz besonderem Dank aber bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, verpflichtet. Durch wertvolle Ratschläge und Anregungen hat er mich stets nach besten Kräften gefördert. Dafür, und für sein mir jederzeit erwiesenes Wohlwollen spreche ich ihm meinen tiefempfundenen Dank aus.